

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁴ : A01N 57/20, 57/22 // (A01N 57/20 A01N 41:08, 39:02) (A01N 57/22 A01N 41:08, 39:02)	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 89/ 03641 (43) Date de publication internationale: 5 mai 1989 (05.05.89)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR87/00423 (22) Date de dépôt international: 28 octobre 1987 (28.10.87) (71) Déposant: RHONE-POULENC AGROCHIMIE [FR/FR]; 14-20, rue Pierre-Baizet, F-69009 Lyon (FR). (72) Inventeurs: DECOR, Jean-Pierre ; Chemin de la Croix-Blanche, Soucieu-en-Jarret, F-69510 Thurins (FR). BORROD, Guy ; 38 bis, rue des Granges, F-69005 Lyon (FR). (74) Mandataire: RANGUIS, Patrick; Rhône-Poulenc Agrochimie, DPI, BP 9163, F-69263 Lyon Cédex 09 (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), BG, BJ (brevet OAPI), BR, CF (brevet OAPI), CG (brevet OAPI), CH (brevet européen), CM (brevet OAPI), DE (brevet européen), DK, FI, FR (brevet européen), GA (brevet OAPI), GB (brevet européen), HU, IT (brevet européen),		JP, KR, LU (brevet européen), ML (brevet OAPI), MR (brevet OAPI), NL (brevet européen), RO, SD, SE (brevet européen), SN (brevet OAPI), SU, TD (brevet OAPI), TG (brevet OAPI). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COMPOSITIONS INCLUDING HERBICIDAL COMBINATIONS OF THE GLYPHOSATE TYPE AND THE PHENOXYBENZOIC TYPE (54) Titre: COMPOSITIONS COMPRENANT DES COMBINAISONS D'HERBICIDES DE TYPE GLYPHOSATE ET DE TYPE PHENOXYBENZOIQUE (57) Abstract <p>Herbicidal composition comprising at least one herbicide of the glyphosate type and at least one herbicide of the phenoxybenzoic type, preferably acifluorfen sodium, the weight ratio between the phenoxybenzoic herbicide and the glyphosate herbicide being comprised between 1/12 and 1/80, preferably between 1/15 and 1/50. This composition is particularly resistant to washing due to precipitations which occur just after application.</p> (57) Abrégé <p>Composition herbicide comprenant au moins un herbicide de type glyphosate et au moins un herbicide de type phénoxybenzoïque, de préférence l'acifluorfen sodium, le rapport pondéral herbicide de type phénoxybenzoïque/herbicide de type glyphosate étant compris entre 1/12 et 1/80, de préférence entre 1/15 et 1/50. Cette composition est notamment résistante au lessivage lors des précipitations qui se produisent peu de temps après l'application.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	ML	Mali
AU	Australie	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BE	Belgique	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	IT	Italie	NO	Norvège
BJ	Bénin	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande				

Compositions comprenant des combinaisons
d'herbicides de type glyphosate et de type
phénoxybenzoïque.

La présente invention concerne des compositions
herbicides nouvelles à base d'un herbicide de type gly-
phosate et d'un herbicide de type phénoxybenzoïque. Elle
concerne également un procédé de traitement de végétaux
5 indésirables au moyen de ces compositions. Le glyphosate
(ou N-phosphonométhylglycine), et ses sels sont des
herbicides à large spectre bien connus actifs contre les
mauvaises herbes annuelles et vivaces. Cette classe d'her-
bicides est notamment connue pour son efficacité en post-
10 levée et est utilisée pour les applications agricoles et
pour les activités de jardin. Il est néanmoins toujours
souhaitable d'améliorer l'activité herbicide de ces
composés.

Il est cependant connu que les herbicides de
15 type glyphosate agissent relativement lentement. Un délai
d'environ trois semaines est en effet généralement néces-
saire avant de constater les effets.

Afin de remédier à cet inconvénient, la demande
de brevet PCT WO 84/03607, dans le cas particulier de
20 l'application aux jardins d'amateurs, indique que l'addi-
tion d'une certaine quantité d'acifluorfen ou d'un de ses
sels aux herbicides de type glyphosate accroît la vitesse
d'action des herbicides de type glyphosate. Dans ce cadre,
une quantité efficace d'herbicide de type glyphosate est
25 utilisée et l'acifluorfen est ajouté de manière que le
rapport pondéral soit compris pratiquement entre 1/8,33 et

FEUILLE DE REMPLACEMENT

4,2. On constate cependant que les compositions décrites révèlent dans de nombreux cas un antagonisme marqué, ce qui a pour conséquence de nuire à l'efficacité de l'herbicide de type glyphosate. On a aussi proposé d'utiliser des
5 mélanges extemporanés de glyphosate et d'acifluorfen . contre des mauvaises herbes, non pas de jardins mais de grandes cultures, comme le soja. C'est ainsi que la publication Proceedings, Southernweeds Science Society, 38th annual meeting, Sanberg et collaborateurs, 1985,
10 pages 86 à 89, indique qu'une dose de 430 g/ha de glyphosate associée à 70 g/ha d'acifluorfen révèle un antagonisme marqué contre les mauvaises herbes testées, cet antagonisme diminuant d'ailleurs lorsque le rapport glyphosate/acifluorfen diminue, c'est-à-dire lorsque l'on
15 augmente la quantité d'acifluorfen..

Une seconde publication, Ibid, pages 64-67, Frost et collaborateurs, confirme également le fait qu'il est nécessaire d'augmenter la dose d'acifluorfen .

On constate également d'après cette dernière
20 publication que le spectre d'activité du glyphosate est réduit, notamment contre les graminées.

Un autre inconvénient lié au mode d'action du glyphosate ou de ses dérivés réside dans le fait qu'il est très facilement lessivable. C'est-à-dire que, si une forte
25 pluie survient quelques heures après son application, il est en grande partie éliminé. Il est également souhaitable d'améliorer l'action des herbicides de type glyphosate sur les plantes dont la croissance est ralentie par les températures basses et/ou une humidité faible, ou sur les
30 plantes en fin de cycle végétatif.

De manière inattendue, la présente invention permet de remédier à ces inconvénients et, plus particulièrement, permet d'atteindre un ou plusieurs des buts suivants :

35 - accroître la vitesse d'action des herbicides

de type glyphosate.

- améliorer le spectre d'activité des herbicides de type glyphosate.

- améliorer les propriétés herbicides des herbicides de type glyphosate.

- éviter le lessivage des herbicides de type glyphosate.

- améliorer l'activité des herbicides de type glyphosate sur les plantes dont la croissance est ralentie par les températures basses et/ou une humidité faible ou sur les plantes en fin de cycle végétatif.

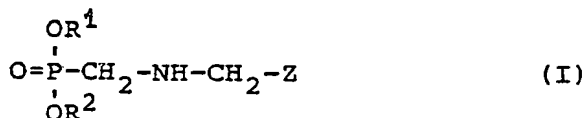
Selon la présente invention, la composition herbicide comprend au moins un herbicide de type glyphosate (I) et au moins un herbicide de type phénoxybenzoïque (VIII) et est caractérisée en ce que le rapport pondéral (VIII)/(I) est compris entre 1/12 et 1/80, de préférence entre 1/15 et 1/50.

Cela équivaut à un rapport molaire (VIII)/(I), en tenant compte de l'équivalence molaire ramenée à l'acide pour (I) aussi bien que pour (VIII), compris entre 1,2/12 et 1,2/80 et de préférence entre 1,2/15 et 1,2/50.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Herbicides de type glyphosate

Les herbicides de type glyphosate qui peuvent être utilisés dans la présente invention sont principalement des composés répondant aux formules I et Ia ci-dessous, ainsi que leurs métabolites et dérivés. Lesdits composés sont définis par les formules I et Ia ci-dessous :



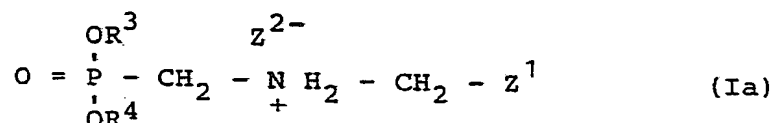
dans laquelle

Z est un groupe cyano ou COOR ;

R est un atome d'hydrogène ou bien est choisi entre les

groupes alkyle inférieur, alcényle inférieur ou alkoxy-alkyle inférieur ; aryle renfermant 6 à 10 atomes de carbone et portant facultativement 1 à 3 substituants choisis indépendamment entre les groupes alkyle inférieur, alkoxy inférieur, halogéno, trifluorométhyle, nitro et cyano ; ou bien est un cation compatible, capable de former un sel ;

R^1 et R^2 sont identiques ou différents, étant des atomes d'hydrogène ou étant choisis entre des groupes alkyle inférieur, aryle, aryle substitué, biphényle ; ou bien étant des cations compatibles capables de former des sels.



dans laquelle

Z^2 est un anion compatible, capable de former un sel ; R^3 et R^4 sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle inférieur ou aryle, pouvant être substitués, ou biphényle ; Z^1 est un groupe cyano ou $COOR^5$; R^5 peut avoir les mêmes définitions que celles données pour R, sauf en ce qui concerne un cation.

Dans les formules I et Ia, les composés appréciés sont ceux dans lesquels Z et Z^1 sont respectivement des groupes COOR et $COOR^5$. En ce qui concerne la formule (I), les composés appréciés sont ceux dans lesquels R, R^1 et R^2 , identiques ou différents, sont des atomes d'hydrogène ou des cations compatibles. Des sels organiques d'ammonium répondant à la formule (I), notamment ceux dans lesquels R est un cation dérivé de l'isopropylamine, donnent de bons résultats et sont disponibles dans le commerce. Des sels organiques de sulfonium ou de sulfoxyde (par exemple ceux dans lesquels R^1 et/ou R^2 sont le cation triméthylsulfonium ou triméthylsulfoxyde) con-

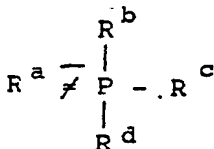
viennent également. Un exemple d'un composé répondant à la formule I ou Ia est le sel d'isopropylamine de la N-(phosphonométhyl)glycine qui est l'ingrédient actif dans l'herbicide mis sur le marché par Monsanto sous le nom commercial de Roundup.

En ce qui concerne la formule Ia, les composés appréciés sont ceux dans lesquels R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent des groupes alkyle inférieur ou aryle, et dans lesquels Z^1 est un groupe $COOR^5$, R^5 étant un groupe alkyle inférieur ou aryle.

Les cations et anions compatibles d'un point de vue herbicide sont des cations ou anions faisant partie d'un sel de formule I ou Ia qui n'altèrent pas les propriétés herbicides du composé. La forme saline est généralement plus soluble dans l'eau et plus avantageuse que l'acide libre ou la base libre correspondant.

Des exemples de cations compatibles comprennent des cations de métaux alcalins comme le sodium ou le potassium, des cations de métaux alcalino-terreux, comme le calcium ou le magnésium ; des cations de cuivre, de zinc, de fer, de nickel, de manganèse, d'ammonium ou d'ammonium organiques, de phosphonium, de sulfonium ou de sulfoxyde, ces cations ayant de préférence un poids moléculaire inférieur à 300. Les cations organiques d'ammonium convenables comprennent des dérivés d'amines, notamment des amines aliphatiques, cycliques ou hétérocycliques ayant 1 ou 2 groupes amine, comme des alkylamines, des alkylèneamines, des alcénylamine et des alcanolamines. Des exemples de dérivés d'amines comprennent, mais à titre non limitatif, la méthylamine, l'éthylamine, la n-propylamine, l'isopropylamine, la n-butylamine, l'isobutylamine, la sec.-butylamine, la n-amylamine, l'iso-amylamine, l'hexylamine, l'heptylamine, l'octylamine, la nonylamine, la décylamine, l'undécylamine, la dodécylamine, la tri-décylamine, la tétradécylamine, la pentadécylamine,

- 1'hexadécylamine, 1'heptadécylamine, 1'octadécylamine, la méthyléthylamine, la méthylisopropylamine, la méthylhexylamine, la méthylnonylamine, la méthylpentadécylamine, la méthyloctadécylamine, 1'éthylbutylamine, 1'éthylheptyl-
5 amine, 1'éthyl-octylamine, 1'hexylheptylamine, 1'hexyl-octylamine, la diméthylamine, la diéthylamine, la di-n-propylamine, la diisopropylamine, la di-n-amylamine, la diisomylamine, la dihexylamine, la diheptylamine, la dioctylamine, la triméthylamine, la triéthylamine, la tri-n-
10 propylamine, la triisopropylamine, la tri-n-butylamine, la triisobutylamine, la tri-sec.-butylamine, la tri-n-amylamine, la n-propanolamine, 1'isopropanolamine, la diéthanolamine, la N,N'-diéthyléthanolamine, la N-éthylpropanolamine, la N-butyléthanolamine, 1'allylamine,
15 la n-butényl-2-amine, la n-pentényl-2-amine, la 2,3-diméthylbutényl-2-amine, la dibutényl-2-amine, la n-hexényl-2-amine et la propylènediamine, des amines aromatiques primaires, comme l'aniline, la méthoxyaniline, l'éthoxyaniline, l'ortho-, la méta- et la para-toluidine,
20 la phénylènediamine, la 2,4,6-tribromoaniline, la benzi-dine, la naphtylamine, l'ortho-, la méta- et la para-chloraniline, etc. ; des amines hétérocycliques comme la pyridine, la morpholine, la pipéridine, la pyrrolidine, l'indoline, l'azépine, etc.
- 25 Parmi les cations organiques de sulfonium et de sulfoxyde convenables, se trouvent des cations d'alkyle en C₁-C₁₀ (de préférence d'alkyle inférieur en C₁-C₅)-sulfonium et des cations d'alkyle en C₁-C₁₀ (de préférence d'alkyle inférieur)-sulfoxyde, comme le triméthylsulfonium,
30 l'éthyldiméthylsulfonium, le tripropylsulfonium, le triméthylsulfoxyde, le triéthylsulfoxyde, etc. Ces sels sont décrits en particulier dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 315 765. Les cations de phosphonium convenables comprennent, mais à titre non limitatif, ceux
- 35 représentés par la formule



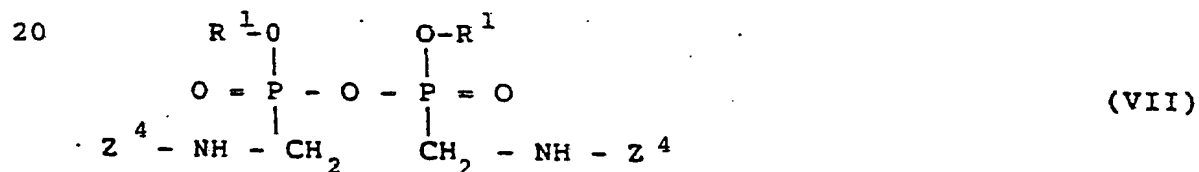
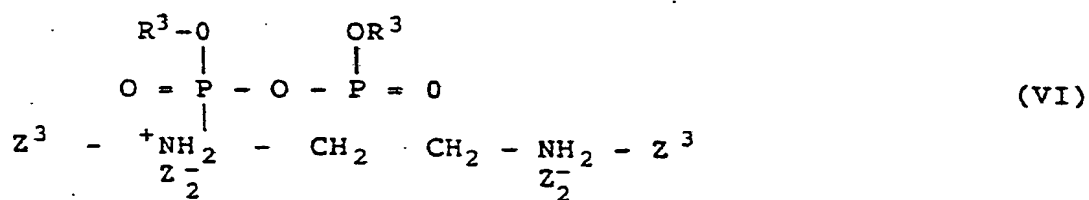
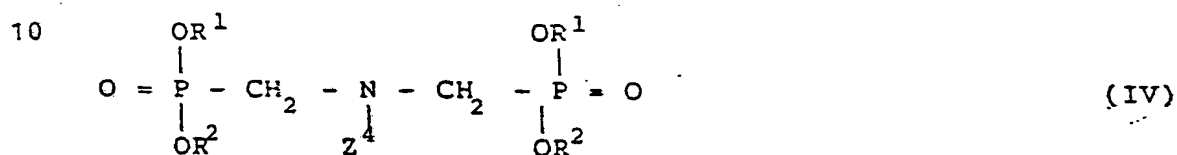
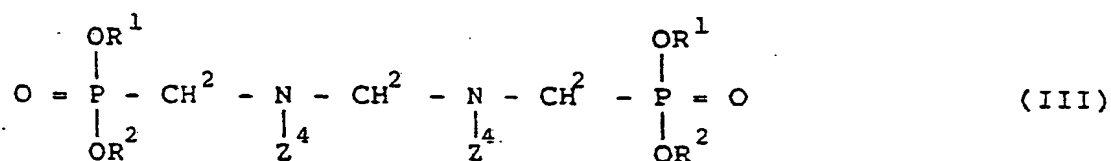
5

dans laquelle R^a , R^b et R^c , identiques
 ou différents, représentent des radicaux phényle ou
 alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence alkyle inférieur. Ces
 10 sels sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique
 N° 4 341 549. D'autres exemples de cations convenables sont
 décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique
 N° 3 799 758. Des anions compatibles convenables compren-
 nent, mais à titre non limitatif, les anions chlorure,
 15 bromure, fluorure, sulfate, sulfite, bisulfite, phosphate,
 orthophosphate, carbonate, bicarbonate, acétate, butyrate,
 benzoate, maléate, etc.

Les composés de formules (I) et (Ia) sont
 décrits, par exemple, dans les brevets des Etats-Unis
 20 d'Amérique N° 3 799 758, 3 835 000, 3 950 402, 4 067 719,
 4 008 296, 4 147 719 et 4 369 142 qui sont mentionnés dans
 le présent mémoire à titre de référence.

Un grand nombre de composés métabolisés par
 les végétaux verts ou fonctionnant d'une manière équiva-
 25 lente à celle de la partie active (d'un point de vue
 phytotoxique) du glyphosate peut également être utilisé.
 Ces composés comprennent, par exemple, les composés
 représentés par les formules I et Ia, ainsi que par les
 formules suivantes.

FEUILLE DE REMPLACEMENT



FEUILLE DE REMPLACEMENT

dans lesquelles :

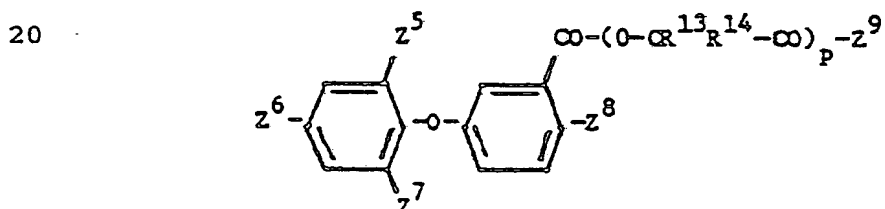
- Z^2 , R^1 , R^2 , R^3 et R^4 répondent aux définitions précitées ;
 Z^4 est un groupe CH_2CN ; $CO NH OH$ (ou sa forme tautomère
 $-C(OH) = N OH$) ; $CH_2 COOR$, dans lequel R a la signifi-
5 cation mentionnée précédemment ; $CO NR^7R^8$, dans lequel R^7
et R^8 , identiques ou différents, possèdent également les
mêmes significations que celles données pour R ;
 Z^3 est un groupe $-CH_2-CN$; $-CO-NHOH$ (ou sa forme tautomère
 $-C(OH) - NOH$) ; $-CH_2$; $-COOR^5$ ou $-CO NR^5R^5$ dans laquelle
10 les différents groupes R^5 , identiques ou différents l'un
de l'autre, possèdent l'une des significations mentionnées
précédemment.
 R^{50} est un groupe alkyle inférieur, alkoxy inférieur,
hydroxy, alcanoyl inférieur, arylcarbonyl facultative-
15 ment substitué, trifluoracétyl, alkylthio inférieur,
alcanoyl inférieur ; amino, alkylamino, nitro, nitroso
ou un radical $-COOR^9$, $-OCH$; $COOR^{10}$, $-CH_2P(O) OR^{15}$
(OR^{25}), $-S(O)m-R^{11}$, $-SO-X-R^{11}$ ou $-CO-S(O)m-R^{12}$, dans
lequel R^9 est un groupe alkyle inférieur, alcényle
20 inférieur, aryle facultativement substitué, R^{11} est un
groupe alkyle inférieur ou aryle facultativement substitué ;
 X représente $-O-$ ou $-S-$; R^{12} est choisi entre les groupes
alkyle inférieur, alcényle inférieur, alcynyle inférieur,
aryle facultativement substitué ; arylalkyle (inférieur),
25 facultativement substitué ; m est égal à 0, 1 ou 2 ;
 R^{15} , R^{25} et R^{10} possèdent les mêmes significations que
celles mentionnées ci-dessus pour R^1 , R^6 est un atome
d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur ; un groupe
aryle facultativement substitué ; aryle inférieur faculta-
30 tivement substitué ; arylalkyle inférieur facultativement
substitué ; un groupe $COOR^5$ ou $-P(O)(OR^3)(OR^4)$ dans
lequel R^3 , R^4 et R^5 répondent aux définitions précitées.

Les produits répondant aux formules II à VII
ci-dessus sont en général connus et peuvent être préparés
35 par des procédés connus ou bien des procédés similaires

à des procédés connus. Ces produits et procédés sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 4 035 177, 4 175 946, 4 251 258, 4 231 782, 4 322 238, 4 322 239, 4 323 387, 4 300 942, 4 300 943 ; le mémoire
 5 descriptif de recherche des Etats-Unis d'Amérique N° 220 001 (Derwent N° 73821 E/35) ; le brevet du Royaume-Uni N° 2 090 596 ; le brevet belge N° 888 001 ; les brevets japonais N° 56139408, 57120595 et 57099597 ; la publication européenne N° 39 310 ; et la demande de brevet
 10 de la République Fédérale d'Allemagne N° 2 361 382. Les brevets et demandes de brevets précités sont mentionnés à titre de référence.

Dérivés (phénoxy substitué) benzoïques

Parmi les dérivés (phénoxy substitué) benzoïques
 15 qui peuvent être utilisés dans la présente invention, se trouvent des composés qui comprennent des acides 2-nitro-5-phénoxy substitué-benzoïques et leurs dérivés, répondant à la formule (VIII) suivante :



VIII

25 dans laquelle :
 Z^6 représente un atome de chlore ou le groupe CF_3 ;
 Z^5 représente un atome de chlore ou de fluor ;
 Z^7 représente un atome d'hydrogène, de chlore
 30 ou de fluor ;
 Z^8 représente un atome de chlore ou un groupe nitro ;
 p a la valeur 0 ou 1 ;
 R^{13} et R^{14} , identiques ou différents ,
 35 représentent des atomes d'hydrogène ou des

groupes méthyle ;

Z^9 représente un groupe hydroxy ou alkoxy (notamment alkoxy inférieur) ou OM (M étant un atome d'élément alcalin ou alcalino-terreux, plus particulièrement Na ou K) ou alkyl- (inférieur)-sulfonamide.

Parmi ces composés, on préfère les composés répondant à la formule VIII dans laquelle Z^6 est un groupe FC_3 , Z^8 est un groupe nitro, Z_5 est un groupe CP, Z_7 est un atome d'hydrogène, car ceux-ci satisfont plus particulièrement aux objectifs de la présente invention énumérés dans le préambule.

Parmi ceux-ci, on préfère :

- l'acifluorfen, qui est le composé où $p = 0$ et Z^9 est un groupe OH, ou bien les sels de potassium ou de sodium de l'acifluorfen ($Z^9 = OM$, $M = Na$ ou K)

- le fomésafène, qui est le composé où $p = 0$ et Z^9 est le N-méthylsulfonamide ($-NH-SO_2CH_3$)

- le benzofluofène, où $p = 1$, R_{13} , $R_{14} = H$ et Z^9 est un groupe OEt.

Parmi ces derniers, l'acifluorfen-sodium est préféré.

Conformément à la présente invention, les compositions agrochimiques nouvelles peuvent contenir des mélanges de matières actives et d'ingrédients classiques connus dans la pratique, comme des surfactants, des supports et des diluants. Si la composition contient deux substituants, l'herbicide systémique et le dérivé phénoxybenzoïque, ou plus de deux substituants, il est souhaitable que les compositions précitées soient mélangées convenablement, de manière homogène et/ou uniforme, mélange auquel on peut parvenir au moyen d'une agitation particulière. Les compositions peuvent être mélangées en cuve ou prémélangées, en particulier prémélangées.

La présente invention concerne également un procédé de désherbage consistant à appliquer une quantité efficace d'une composition herbicide à des plantes qui doivent être détruites. Ce procédé de traitement est à
5 but destructif, permettant en particulier la maîtrise de la croissance de mauvaises herbes et, éventuellement, leur anéantissement total ou partiel.

Les compositions herbicides ou mélanges de matières actives, tels qu'ils ont été décrits ci-dessus
10 et sont utilisables conformément à la présente invention, sont appliqués de manière convenable aux feuilles des végétaux et, en particulier, aux mauvaises herbes à éliminer, par exemple, lorsque ces dernières présentent un feuillage vert.

Les compositions herbicides peuvent également être appliquées peu de temps avant la récolte afin de tuer les mauvaises herbes dont les racines persistent dans le sol après la récolte. Il est ainsi possible de planter
15 peu de temps après la récolte sans avoir à effectuer des opérations mécaniques de désherbage (manuelles ou d'une autre manière). Cependant, ce procédé est réservé aux
20 cas dans lesquels les herbicides appliqués ne sont pas rémanents et/ou sont sélectifs vis-à-vis de la culture à planter après la récolte.

En général, le composé systémique de type glyphosate est appliqué aux plantes à des doses de 0,3 à 0,9 kg/ha, de préférence d'environ 0,4 à environ 0,8 kg/ha et notamment d'environ 0,5 à environ 0,7 kg/ha.

Les composés de formule (VIII) sont utilisés
30 comme des substances chimiques modifiant les membranes ; une dose, comprise avantageusement entre environ 0,005 et environ 0,1 kg/ha et, de préférence, entre environ 0,02 et environ 0,08 kg/ha, est appliquée.

Le rapport pondéral herbicide de type phénoxy-
35 benzoïque/herbicide de type glyphosate est compris entre

1/12 et 1/80, de préférence entre 1/15 et 1/50.

Au moyen des compositions de la présente invention, on observe une lutte efficace contre les mauvaises herbes suivantes :

- 5 Dicotylédones : Xanthium, Ipomoea, Sesbania, Abutilon, Polygonum, Amaranthus, Chenopodium, Sinapis, Datura, Solanum, Euphorbia, Bidens, Galinsoga.
Monocotylédones : (graminées) Setaria, Echinochloa.

- Le procédé conforme à la présente invention
 10 rend possible la lutte contre un large spectre de mauvaises herbes annuelles et vivaces, monocotylédones ou dicotylédones. Les mauvaises herbes peut être détruites par les procédés et les compositions de la présente invention, permettant une bonne mise en état du terrain pour le
 15 développement ultérieur de cultures telles que les céréales, le blé, le riz, le coton, le soja, les betteraves (notamment les betteraves à sucre), le tournesol, le colza, la canne à sucre, les cultures légumières, ainsi que pour l'obtention d'un désherbage efficace des cultures vivaces
 20 (vignes, vergers).

- Le procédé et la composition conformes à la présente invention rendent également possible une lutte rapide contre des plantes, notamment des mauvaises herbes, l'effet herbicide devenant apparent et efficace
 25 peu de temps après le traitement (beaucoup plus tôt qu'avec l'herbicide de type glyphosate seul (lors de l'utilisation à des doses supérieures)).

- Le procédé conforme à la présente invention permet également d'éviter le lessivage du glyphosate ou de ses dérivés. L'invention a également pour objet un procédé
 30 permettant d'éviter le lessivage du glyphosate ou de l'un de ses dérivés répondant à la formule (I) précitée, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer le glyphosate ou l'un de ses dérivés de formule (I) en
 35 association avec un composé de formule (VIII), selon les

doses et les rapports pondéraux définis précédemment.

Lorsque le procédé de la présente invention est mis en pratique, les compositions herbicides contiennent le plus souvent un ou plusieurs ingrédients autres que les
5 composés de type glyphosate et leurs dérivés (appelés ci-après ingrédients actifs). Ces compositions, qui peuvent être utilisées comme agents herbicides, contiennent les ingrédients actifs en association avec les supports solides ou liquides acceptables en agriculture et les agents
10 tensio-actifs acceptables en agriculture. Des supports inertes courants et des agents tensio-actifs courants peuvent être utilisés. Ces compositions font également partie de la présente invention.

Ces compositions peuvent également contenir
15 d'autres ingrédients, comme des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents facilitant la pénétration, des activateurs, des stabilisants, des agents séquestrants, etc., ainsi que d'autres ingrédients actifs connus ayant des propriétés
20 pesticides (en particulier des insecticides, des fongicides ou des herbicides) ou ayant des propriétés régulatrices de croissance des plantes. Plus généralement, les compositions utilisées dans la présente invention peuvent contenir tous les additifs solides ou liquides
25 correspondant aux procédés habituels de formulation.

Dans la description suivante de la présente invention, les pourcentages sont exprimés sur une base pondérale, sauf spécification contraire.

Les activateurs sont des composés qui sont
30 normalement non herbicides aux doses normales (environ 0,5 à environ 5 kg/ha) mais qui présentent une aptitude à accroître notablement l'activité herbicide des composés de type glyphosate. La plupart de ces activateurs sont bien connus. Certains activateurs sont des surfactants,
35 tels qu'ils sont décrits ci-après, notamment des dérivés

polyéthoxylés de phénol, d'alcool ou d'amines. Certains activateurs sont des sels d'ammonium, notamment des chlorures, des sulfates, des phosphates inorganiques ou organiques d'ammonium. D'autres activateurs peuvent être
5 utilisés. Les activateurs qui augmentent normalement l'activité herbicide des composés de type glyphosate sont également utiles dans la présente invention lorsque des dérivés d'acide phénoxy-nitrobenzoïque sont utilisés. La quantité d'activateurs utilisée dans les compositions
10 de la présente invention peut être comprise entre environ 0,1 % et environ 500 % de la quantité du composé de type glyphosate, et de préférence entre environ 50 et environ 350 %. Ce pourcentage dépend de la nature particulière des activateurs utilisés.

15 Les doses de composés utilisés dans la présente invention peuvent varier dans des larges limites, en particulier suivant la nature des plantes à supprimer et/ou du degré d'infestation des cultures par les mauvaises herbes.

20 En général, les compositions conformes à la présente invention contiennent habituellement environ 0,05 à environ 95 % d'un ou plusieurs ingrédients actifs conformes à la présente invention, environ 1 à environ 95 % d'un ou plusieurs supports solides ou liquides et,
25 facultativement, environ 0,1 à environ 50 % d'un ou plusieurs agents tensio-actifs.

De préférence, les compositions renferment 10 % à 50 % en poids de l'ensemble des deux matières actives de formules (I) et (VIII), de préférence 15 % à
30 30 %.

Conformément à ce qui a été mentionné précédemment, les ingrédients actifs utilisés dans la présente invention sont généralement associés à des supports et, facultativement, des agents tensio-actifs.

35 Dans la description de l'invention, le terme

"support" désigne un ingrédient organique ou inorganique, naturel ou synthétique, auquel les ingrédients actifs sont associés afin de faciliter l'application à la plante, aux graines ou au sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, en particulier vis-à-vis de la plante traitée. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc.) ou liquide (eau, alcools, en particulier le butanol) ; esters, en particulier l'acétate de méthylglycol ; cétones, en particulier la cyclohexanone et l'isophorone ; fractions pétrolières ; hydrocarbures paraffiniques ou aromatiques, en particulier les xylènes ; hydrocarbures aliphatiques chlorés, en particulier le trichloréthane, ou hydrocarbures aromatiques chlorés, en particulier les chlorobenzènes ; solvants hydrosolubles, comme le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde ou la N-méthylpyrrolidone ; gaz liquéfiés, etc.

L'agent tension-actif peut être un agent émulsionnant, un agent dispersant ou un agent mouillant du type ionique ou non ionique ou bien un mélange de ces agents tensio-actifs. Des exemples comprennent des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des produits de polycondensation d'oxyde d'éthylène avec des alcools gras, des acides gras ou des amines grasses, des phénols substitués (en particulier des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acide sulfosuccinique, des dérivés de la taurine (en particulier des taurates d'alkyle), des esters phosphoriques d'alcools ou de produits de polycondensation d'oxyde d'éthylène avec des phénols, des esters d'acides gras avec des polyols, et des dérivés à fonctionnalité sulfate, sulfonate et phosphate des composés ci-dessus. La présence d'au moins un agent tensio-actif est généralement appréciée.

Pour leur application, les ingrédients actifs utilisés dans la présente invention sont généralement sous forme de compositions. Ces compositions conformes à la présente invention sont par elles-mêmes sous différentes formes solides ou liquides. Des formes des compositions de la présente invention comprennent des poudres hydro-solubles (ayant une teneur en ingrédients actifs capable d'atteindre 80 %) et des granules hydrosolubles, en particulier ceux obtenus par extrusion, compactage, imprégnation d'un support granulaire, ou bien granulation en partant d'une poudre (la teneur en ingrédients actifs dans ces granules étant comprise entre environ 0,5 et environ 80 % dans ces derniers cas), et des solutions aqueuses.

Les solutions ou concentrés hydrosolubles (notamment poudres ou granules) comprennent également le plus souvent environ 5 à environ 80 % d'ingrédients actifs, tandis que les émulsions ou solutions qui sont prêtes à l'application contiennent généralement environ 0,01 à environ 20 % d'ingrédients actifs. En plus du solvant, les solutions ou concentrés peuvent contenir environ 2 à environ 50 % d'additifs convenables, comme des stabilisants, des agents tensio-actifs, des agents facilitant la pénétration, des inhibiteurs de corrosion, des colorants ou des adhésifs.

Des émulsions à n'importe quelle concentration requise, qui conviennent particulièrement pour l'application aux plantes, peuvent être obtenues à partir de ces concentrés par dilution avec de l'eau.

Toutes ces dispersions ou solutions ou mélanges aqueux pour pulvérisation peuvent être appliqués aux plantes des cultures à désherber par n'importe quel moyen convenable, par exemple par pulvérisation, aux taux qui sont généralement de l'ordre d'environ 100 à environ 1200 litres de mélange de pulvérisation par hectare.

Les compositions conformes à la présente

invention sont convenablement appliquées à la végétation et, en particulier, aux mauvaises herbes à éliminer lorsque ces dernières présentent un feuillage vert.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent la présente invention et la manière dont son application peut être effectuée en pratique.

Exemple 1 : Application de la composition herbicide après la levée de différentes espèces de plantes (en serre).

Des pots de 7 x 7 x 8 cm sont remplis de sable meuble pour cultures, et un certain nombre de graines, suivant la fonction de l'espèce de plante et l'épaisseur de la graine, est planté.

On recouvre ensuite les graines d'une couche de terre d'environ 3 mm d'épaisseur, et on laisse les graines germer jusqu'à ce qu'elles donnent naissance à une pousse à un stade convenable. Le stade de traitement pour les plantes du type graminée est le stade de la "formation de la deuxième feuille". Le stade de traitement des dicotylédones est le stade de "déploiement des cotylédons, et de développement de la première vraie feuille".

Les pots sont ensuite traités par pulvérisation d'une quantité correspondant à une dose d'application, en volume, de 500 l/ha, contenant les matières actives à leurs concentrations désirées. Le mélange pour pulvérisation contient un mélange pour cuve préparé en mélangeant :

- de l'eau,
- une solution aqueuse à 240 g/l d'acifluorfen - sodium (la concentration en g/l, ainsi que les doses en g/ha, concerne la forme acide de l'acifluorfen),
- une solution aqueuse à 360 g/l de sel d'isopropylammonium de la N-phosphonométhylglycine (qui est la forme acide du glyphosate ; la concentration en g/l ainsi que les doses en g/ha, concernent la forme acide), qui contient également 15 % de surfactant du type dérivé polyéthoxylé.

Différentes concentrations des matières actives du liquide de pulvérisation sont utilisées, correspondant à différentes doses des matières actives appliquées

5

Les pots traités sont ensuite placés dans des bacs destinés à recevoir de l'eau d'irrigation par subirrigation, et ils sont maintenus à température ambiante pendant 24 jours à une humidité relative de 70 %.

- 10 A 13 et 29 jours après traitement, on compte le nombre de plantes vivantes dans les pots traités par le liquide de pulvérisation contenant la matière active à tester, et on compte également le nombre de plantes vivantes dans un pot-témoin traité suivant les mêmes conditions mais au moyen
- 15 d'un liquide de pulvérisation ne contenant pas de matières actives. Le pourcentage égal à 100 % indique qu'il y a une destruction totale de l'espèce de plante considérée, et un pourcentage égal à 0 % indique que le nombre de plantes vivantes dans le pot traité est identique à celui dans
- 20 le pot-témoin.

Les espèces de plantes utilisées dans l'exemple 1 sont : le liseron pourpre (Ipomoea purpurea) et le pourpier potager (Portulaca oleracea).

- Les tests effectués mettent en évidence
- 25 l'effet herbicide remarquablement précoce des compositions conformes à la présente invention pour des traitements en post-levée. (voir les tableaux I, II en fin de description).

Exemple 2 : Expérimentation en champ

- Le champ a été divisé en parcelles de 5 mètres
- 30 carrés. Plusieurs espèces ont été semées dans chaque parcelle, en rangées distantes de 15 cm. Ces espèces comprenaient les monocotylédones suivantes :

Folle avoine : Avena fatua (AVEFA)

Panic pied-de-coq : Echinochloa crus-galli (ECHCG)

35

Ray-grass : Lolium multiflorum (LOLMU)

Millet proso : Panicum miliaceum (PANMI)

et les mauvaises herbes dicotylédones suivantes :

5 Amarante réfléchie : Amaranthus retroflexus (AMARE)

Moutarde des champs : Sinapis arvensis (SINAR)

Lorsque toutes les plantes ont atteint au moins le stade 2-3 feuilles, c'est-à-dire environ trois semaines après le semis, des traitements ont été appliqués en
10 préparant des mélanges pour cuves d'ingrédients actifs à des concentrations convenables et en les pulvérisant sur les rangs de plantes à un volume de 500 l par hectare afin d'obtenir les taux adéquats. Une parcelle non traitée était placée en contiguité avec chaque parcelle traitée à
15 titre de comparaison et de notation. Les notations ont été effectuées à plusieurs intervalles après le traitement et sont exprimées en pourcentages de destruction de chaque espèce, comparativement à la même espèce dans une parcelle non traitée.

20 L'effet herbicide est observé 5 jours après traitement. Les mêmes ingrédients actifs et doses que dans l'exemple précédent ont été utilisés. Un effet herbicide précoce remarquable a été observé comme indiqué au tableau III en fin de description.

Dans cet exemple une pluie (20 mm d'eau) lessivait les plantes 15 heures après traitement.

Table I

adventice and dates of treat- ment	glypho- sate doses g/ha	no acifluor fen	acifluorfen : 10 g/ha			
			Ipomoea		Portulaca	
			T+13 0	T+29 0	T+13 10	T+29 10
Ipomoea T+13 T+29	125	0 0	0 ////////	//////// 0	//////// ////////	//////// ////////
Portulaca T+13 T+29	125	0 10	//////// ////////	//////// ////////	80 ////////	//////// 80
Ipomoea T+13 T+29	250	0 0	20 ////////	//////// 20	//////// ////////	//////// ////////
Portulaca T+13 T+29	250	0 20	//////// ////////	//////// ////////	98 ////////	//////// 95

Table II

adventice and dates of treat- ment	glypho- sate doses g/ha	no acifluor fen	acifluorfen : 20 g/ha			
			Ipomoea		Portulaca	
			T+13 0	T+29 0	T+13 20	T+29 10
Ipomoea T+13 T+29	125	0 0	0 ////////	//////// 80	//////// ////////	//////// ////////
Portulaca T+13 T+29	125	0 10	//////// ////////	//////// ////////	90 ////////	//////// 90
Ipomoea T+13 T+29	250	0 0	98 ////////	//////// 80	//////// ////////	//////// ////////
Portulaca T+13 T+29	250	0 20	//////// ////////	//////// ////////	100 ////////	//////// 100

Table III

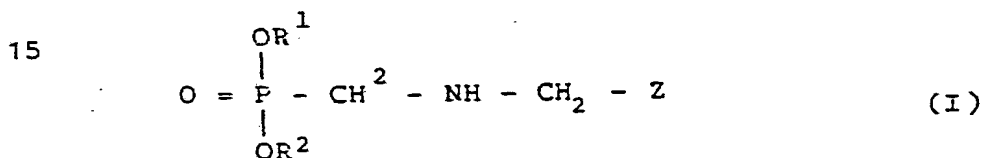
Active Ingredients	Doses g/ha	AVEFA	ECHCG	LOIMU	PANMI	AMARE	SINAR
acifluorfen sodium	50	9	7.5	6.5	7.5	25	22.5
mélange des deux active	200+5	27.5	35	37.5	37.5	60	40
glyphosate salt formulations and acifluorfen sodium solutions.	400+5	70	67.5	62.5	67.5	70	65

REVENDICATIONS

1. Composition herbicide comprenant au moins un herbicide de type glyphosate et au moins un herbicide de type phénoxybenzoïque, caractérisée en ce que le rapport pondéral herbicide de type phénoxybenzoïque/herbicide de type glyphosate est compris entre 1/12 et 1/80.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport pondéral herbicide de type phénoxybenzoïque/herbicide de type glyphosate est compris entre 1/15 et 1/50.

3. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'herbicide de type glyphosate répond à la formule I



dans laquelle

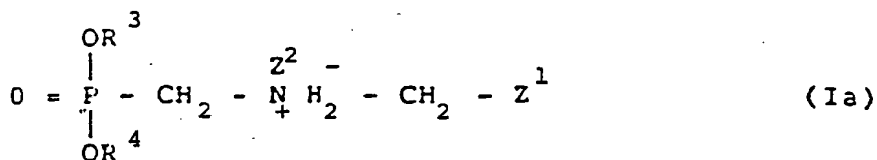
Z est un groupe cyano ou COOR ;

R est un atome d'hydrogène ou bien est choisi entre les groupes alkyle inférieur, alcényle inférieur et alkoxyalkyle inférieur ; aryle renfermant 6 à 10 atomes de carbone et portant facultativement 1 à 3 substituants choisis indépendamment entre les groupes alkyle inférieur, alkoxy inférieur, halogéno, trifluorométhyle, nitro et cyano ; ou bien est un cation compatible, capable de former un sel ;

R¹ et R² sont identiques ou différents, étant des atomes d'hydrogène ou étant choisis entre les groupes alkyle inférieur, aryle, aryle substitué, biphényle ; ou bien étant des cations compatibles, capables de former des sels ;

ou bien l'herbicide de type glyphosate répond à la formule Ia

FEUILLE DE REMPLACEMENT



5

dans laquelle :

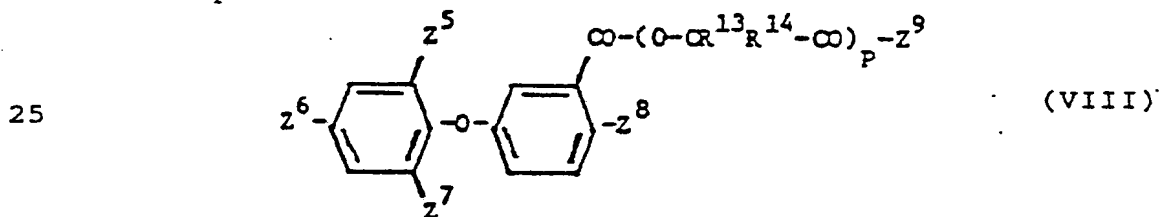
Z^2 est un anion compatible, capable de former un sel ;

R^3 et R^4 sont identiques ou-différents et
10 représentent des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle inférieur ou aryle, alkyle inférieur ou aryle substitué ou biphényle ;

Z^1 est un groupe cyano ou $-\text{COOR}^5$;

R^5 est un atome d'hydrogène ou bien est
15 choisi entre les groupes alkyle inférieur, alcényle inférieur et alkoxyalkyle inférieur ; aryle renfermant 6 à 10 atomes de carbone et portant facultativement 1 à 3 substituants choisis indépendamment entre les groupes
20 alkyle inférieur, alkoxy inférieur, halogéno, trifluorométhyle, nitro et cyano ;

et l'herbicide de type phénoxybenzoïque est un composé de formule VIII



25

dans laquelle :

Z^6 représente un atome de chlore ou le
30 groupe CF_3 ;

Z^5 représente un atome de chlore ou de fluor ;

Z^7 représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor ;

Z^8 représente un atome de chlore ou un groupe
35 nitro ;

FEUILLE DE REMPLACEMENT

p a la valeur 0 ou 1 ;

R^{13} et R^{14} sont identiques ou différents et
représentent des atomes d'hydrogène ou des groupes méthyle ;

5 Z^9 représente un groupe hydroxy, alkoxy ou
alkyl - (inférieur) - sulfonamide, ou bien un groupe OM dans
lequel M est un atome d'élément alcalin ou alcalino-
terreux.

4. Composition suivant la revendication 3,
caractérisée en ce que, pour les composés de formule (VIII),
10 Z^5 est un atome de chlore, Z^6 est un groupe CF_3 , Z^7 est un
atome d'hydrogène, Z^8 est un groupe nitro.

5. Composition suivant la revendication 4,
caractérisée en ce que les composés de formule (VIII) sont
choisis parmi : le fomésafène, le benzofluofène, le
15 lactofène et de préférence l'acifluorfen ou un de ses sels
de sodium ou de potassium, et, plus particulièrement,
l'acifluorfen - sodium.

6. Composition suivant l'une des revendications
1 à 5, caractérisée en ce qu'elle est sous la forme d'un
20 mélange prêt à l'emploi.

7. Procédé de traitement des mauvaises herbes
en post-levée, consistant à appliquer sur celles-ci une
quantité efficace d'un herbicide de type glyphosate et une
quantité d'un herbicide de type phénoxybenzoïque, caracté-
25 risé en ce que la dose herbicide de type glyphosate est
comprise entre 0,3 et 0,9 kg/ha, de préférence entre 0,4
et 0,8 kg/ha et avantageusement entre 0,5 et 0,7 kg/ha,
et la dose d'herbicide de type phénoxybenzoïque
est comprise entre 0,005 et 0,1 kg/ha, de préférence entre
30 0,02 et 0,08 kg/ha, le rapport pondéral
herbicide de type phénoxybenzoïque/herbicide de type
glyphosate étant compris entre 1/12 et 1/80, de préférence
entre 1/15 et 1/50.

8. Procédé de traitement des mauvaises herbes
35 à but destructif, permettant en particulier la maîtrise

de la croissance desdites mauvaises herbes et, éventuellement, leur anéantissement total ou partiel, lesdites mauvaises herbes étant en fin de cycle végétatif et/ou ayant une croissance ralentie par des températures basses et/ou une humidité faible, lesdits procédés consistant à appliquer sur lesdites mauvaises herbes une quantité efficace d'un herbicide de type glyphosate et une quantité d'un herbicide de type phénoxybenzoïque, caractérisé en ce que la dose d'herbicide de type glyphosate est comprise entre 0,3 et 0,9 kg/ha, de préférence entre 0,4 et 0,8 kg/ha et avantageusement entre 0,5 et 0,7 kg/ha, et la dose d'herbicide de type phénoxybenzoïque est comprise entre 0,005 et 0,1 kg/ha, de préférence entre 0,02 et 0,08 kg/ha, le rapport pondéral herbicide de type phénoxybenzoïque/herbicide de type glyphosate étant compris entre 1/12 et 1/80, de préférence entre 1/15 et 1/50.

9. Procédé pour éviter le lessivage d'un herbicide de type glyphosate par des pluies éventuelles après son application en post-levée des mauvaises herbes, consistant à appliquer sur lesdites mauvaises herbes une quantité efficace d'un herbicide de type phénoxybenzoïque, caractérisé en ce que la dose d'herbicide de type glyphosate est comprise entre 0,3 et 0,9 kg/ha, de préférence entre 0,4 et 0,8 kg/ha et avantageusement entre 0,5 et 0,7 kg/ha, et la dose d'herbicide de type phénoxybenzoïque est comprise entre 0,005 et 0,1 kg/ha, de préférence entre 0,02 et 0,08 kg/ha, le rapport pondéral herbicide de type glyphosate étant compris entre 1/12 et 1/80, de préférence entre 1/15 et 1/50.

10. Composition à base d'un herbicide de type glyphosate à bonne résistance au lessivage par la pluie, notamment lorsqu'elle est présente sur des feuilles de végétaux, caractérisée en ce qu'elle est conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5.

11. Composition à base d'un herbicide de type glyphosate à forte activité à l'égard des végétaux en fin de cycle végétatif et/ou à croissance ralentie, caractérisée en ce qu'elle est conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5.

12. Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, destinée à être diluée dans l'eau en vue de son application sur des végétaux, caractérisée en ce qu'elle comprend 10 % à 50 % en poids de l'ensemble des deux matières actives de formule (I) et (VIII), de préférence 15 à 30 %.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/FR 87/00423

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC A 01 N 57/20; A 01 N 57/22; //(A 01 N 57/20, 41:08, 39:02) Int.Cl. ⁴ : (A 01 N 57/22, 41:08, 39:02)		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴	A 01 N	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	WO, A, 8403607 (CHEVRON RESEARCH CO.) 27 September 1984, see page 7, line 1- page 10, line 27; page 10, line 35- page 12, line 6; claims cited in the application	1-12
X	EP, A1, 0192583 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 27 August 1986, see page 2, line 6 - page 3, line 23; page 4, lines 2-6; page 5, lines 1-7; page 20, lines 1-5 and 17-29; claims	1-12
A	EP, A1, 0144137 (STAUFFER CHEMICAL CO.) 12 June 1985, see page 4, lines 5-12; claims	1-12
A	EP, A1, 0143547 (CHEVRON RESEARCH CO.) 05 June 1985, see claims	1-12
A	US, A, 4364767 (S.T.D. GOUGH) 21 December 1982, see the whole document	1-12
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"G" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
11 February 1988 (11.02.88)		06 April 1988 (06.04.88)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 8700423
SA 19411

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/03/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A- 8403607	27-09-84	AU-A- 2698384	09-10-84
		EP-A- 0138945	02-05-85
		AU-B- 561761	14-05-87
EP-A- 0192583	27-08-86	GB-A, B 2169806	23-07-86
		FR-A, B 2576181	25-07-86
		AU-A- 5259586	31-07-86
		JP-A- 61172805	04-08-86
EP-A- 0144137	12-06-85	AU-A- 3472084	09-05-85
		JP-A- 60109507	15-06-85
EP-A- 0143547	05-06-85	AU-A- 3148384	02-05-85
US-A- 4364767	21-12-82		

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 87/00423

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Solon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁴ : A 01 N 57/20; A 01 N 57/22; //(A 01 N 57/20, 41:08, 39:02) (A 01 N 57/22, 41:08, 39:02)		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁴	A 01 N	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ⁶	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
X	WO, A, 8403607 (CHEVRON RESEARCH CO.) 27 septembre 1984, voir page 7, ligne 1 - page 10, ligne 27; page 10, ligne 35 - page 12, ligne 6; revendications citées dans la demande --	1-12
X	EP, A1, 0192583 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 27 août 1986, voir page 2, ligne 6 - page 3, ligne 23; page 4, lignes 2-6; page 5, lignes 1-7; page 20, lignes 1-5 et 17-29; revendications --	1-12
A	EP, A1, 0144137 (STAUFFER CHEMICAL CO.) 12 juin 1985, voir page 4, lignes 5-12; revendications --	1-12
A	EP, A1, 0143547 (CHEVRON RESEARCH CO.) 5 juin 1985, voir les revendications --	1-12
A	US, A, 4364767 (S.T.D. GOUGH) 21 décembre 1982, voir le document en entier -----	1-12
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>⁶ Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date du dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date du dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date du dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour un personnel du métier.</p> <p>« Z » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
11 février 1988		06 APR 1988
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		Signature ou fonctionnaire autorisé P.C.G. VAN DER PUTTEN

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 8700423

SA 19411

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 01/03/88
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A- 8403607	27-09-84	AU-A- 2698384 EP-A- 0138945 AU-B- 561761	09-10-84 02-05-85 14-05-87
EP-A- 0192583	27-08-86	GB-A, B 2169806 FR-A, B 2576181 AU-A- 5259586 JP-A- 61172805	23-07-86 25-07-86 31-07-86 04-08-86
EP-A- 0144137	12-06-85	AU-A- 3472084 JP-A- 60109507	09-05-85 15-06-85
EP-A- 0143547	05-06-85	AU-A- 3148384	02-05-85
US-A- 4364767	21-12-82	Aucun	

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82